

KOP1

(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141922

DANMARK



(51) Int. Cl.³ A 23 K 1/10
C 11 B 1/14 // A 23 J 1/04

(21) Ansøgning nr. 4776/78 (22) Indleveret den 26. okt. 1978

(23) Løbedag 26. okt. 1978

(44) Ansøgningen fremlagt og fremlæggelsesskriftet offentliggjort den 21. jul. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
—

(71) MATCON RÅDGIVENDE INGENIØRFIRMA APS, Transformervej 14, 2730 Herlev, DK.

(72) Opfinder: Jon Olavur Joensen, Pilekæret 4, 2840 Holte, DK.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Internationalt Patent-Bureau.

(54) Fremgangsmåde til udvinding af olie og proteinmaterialer fra fisk eller fiskeindvolde og -lever.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til udvinding af olie og proteinmaterialer fra fisk eller fiskeindvolde og -lever, ved hvilken man under sure betingelser foretager en enzymatisk selvfordøjelse af proteinmaterialet og ved centrifugering adskiller i (i) en oliefraktion, (ii) en fraktion bestående af vandig proteinhydrolysatoopløsning og (iii) slam bestående af ikke-opløseliggjorte dele samt eventuelt dannede tungtopløselige salte.

Såvel ved oparbejdning af fede helfisk som ved oparbejdning af fiskeindvolde og den tilhørende lever er der problemer forbundet med opnåelse af et tilstrækkeligt lille olieindhold i proteinfraktionen og et tilstrækkeligt lavt indhold af frie fedtsyrer i oliefraktionen. Den omhandlede fremgangsmåde kan anvendes i forbindelse

med råmaterialer af begge de nævnte arter, men er navnlig udviklet til oparbejdning af fiskeindvolde og -lever, hvorfor der til forenkling af opfindelsens beskrivelse i det følgende forudsættes anvendt dette råmateriale.

I nærværende beskrivelse og i kravene benyttes udtrykket "fiskeindvolde" som omfattende alt affald, som fremkommer ved rensning af fisk, bortset fra leveren.

Fiskeindvolde indeholder proteinmaterialer, der er værdifulde til foderbrug. Der har derfor været foreslået forskellige metoder til at undgå det spild, som finder sted, når fiskeindvolde kastes i havet, som det stadig er det almindeligste ved rensning af fisk før landingen.

Således beskriver A. Gildberg og J. Raa i rapport nr. 663.2-4-2 fra Fiskeriteknologisk Forskningsinstitut, Tromsø (1976) en metode til ensilering af torskeindvolde, ved hvilken indvoldene findeles og tilsættes myresyre og propionsyre til en pH-værdi på 4,1-4,5. Den herved fremkomne ensilage opvarmes derpå til ca. 30°C, hvorved de enzymer som naturligt findes i indvoldene hurtigt fører til, at hovedparten af vævet går i opløsning. Herefter kan man isolere vandfasen, der indeholder hovedparten af proteinmaterialerne i opløst tilstand. Denne opløsning er egnet som fodertilskud, fortrinsvis absorberet på halm.

Denne kendte fremgangsmåde forudsætter, at leveren fjernes fra indvoldene før disse underkastes nævnte behandling. Hvis en sådan fjernelse af leveren blev undladt, ville det i leveren værende fedt under indvirkning af de i ensilagen værende lipaser vidtgående hydrolyseres til frie fedtsyrer, hvis tilstedeværelse i høj grad ville nedsætte værdien af den udvindelige olie.

Alternativt kan denne selvfordøjelse ved en pH-værdi omkring 4 ske uden forudgående isolering af særligt olieholdigt væv, som beskrevet i norsk patentskrift nr. 81.705, men i dette tilfælde er det, for at undgå en for vidtgående dannelse af frie fedtsyrer, nødvendigt at behandlingen højst strækker sig over 48 timer, hvorfor den ikke er egnet til anvendelse på søen i mindre fartøjer, og derfor ofte vil nødvendiggøre at råmaterialet nedkøles under transporten til land.

Ved de kendte fremgangsmåder til udvinding af olie fra fiskelever (levertran) har man som udgangsmateriale anvendt fiskelever, der var isoleret fra indvolde såsom fordøjelsesorganer med

mere. Prisen på lever af f.eks. torsk er imidlertid hyppigt så lav, at det ikke skønnes rentabelt at foretage den arbejdskrævende adskillelse af lever fra indvolde, hvorfor det mange steder er almindeligt, at leveren kastes i havet sammen med indvoldene ved fiskens rensning på søen.

Det har nu vist sig, at det er muligt at udvinde såvel olie som proteinmateriale fra fiskeindvolde og fiskelever uden at foretage en adskillelse af disse og under anvendelse af kun små mængder energi og arbejdskraft samt med beskedne investeringsomkostninger, ved en fremgangsmåde som ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man

- a) til fiskene eller fiskeindvoldene med tilhørende lever sætter uorganisk syre og foretager en findeling, hvorhos syren doseres således, at den dannede ensilage opnår en pH-værdi mellem 1,2 og 2,2, fortrinsvis mellem 1,5 og 2,0,
- b) opvarmer ensilagen til en temperatur mellem 25 og 50°C, fortrinsvis til ca. 40°C, i mellem 1 og 4 døgn, fortrinsvis 2-3 døgn,
- c) tilsætter base til den således hydrolyserede ensilage til opnåelse af en pH-værdi mellem 3,5 og 5, fortrinsvis mellem 4 og 4,5, og
- d) før centrifugeringen opvarmer den således neutraliserede ensilage til en temperatur mellem 85 og 100°C, fortrinsvis ca. 95°C.

De anførte foranstaltninger medfører, at det i højere grad end ved beslægtede processer er muligt at sikre opnåelse af såvel oliefraktionen som proteinfraktionen i god kvalitet. Som følge af, at der under fremgangsmåde a) foretages en mere vidtgående pH-sænkning end ved beslægtede fremgangsmåder opnås der en effektiv hæmning af lipasernes aktivitet, hvorfor olien kan opnås med et indhold af frie fedtsyrer på mindre end 3%, hvorfor olien, i det omfang den ikke kan afsættes som medicinsk levertran, kan sælges som marineolie til hærtningsindustrien og derfor betegner et værdifuldt produkt.

Selvom det i og for sig må betragtes som værende kendt, at lipaseaktiviteten er meget ringe ved de pH-værdier, der hersker under ensilagens opbevaring og ved proteinhydrolyseringsprocessen som foregår ved fremgangsmådetrinnet b), er det alligevel overraskende, at fremgangsmåden fører til en olie med et så lille indhold af frie fedtsyrer, som tilfældet er. Det måtte nemlig forventes, at der ved de meget lave pH-værdier ville forekomme en syre-katalyseret esterhydrolyse, hvorfor det resultat, som faktisk fås, må betragtes som særdeles overraskende.

Et væsentligt kvalitetskrav til fiskeproteinprodukter er,

at de kun må indeholde en meget ringe mængde fedtstof, da de i modsat fald kun kan anvendes i meget begrænset omfang til fodring af køer og svin som følge af den uønskede fiskesmag, der ellers vil fremkomme i mælk og kød. Som følge af den vidtgående autolyse, der finder sted ved fremgangsmåden trin b) frigøres olien fuldstændigt fra det proteinholdige væv, hvori den er bundet, og den fremkomne opløsning har en så lav viskositet, at der ved centrifugeringen opnås en mere effektiv adskillelse end ved centrifugeringen af limvand ved den kendte fiskemelsproces. Følgelig andrager fedtindholdet i det proteinhydrolysat, der fås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kun 1/10 af, hvad der er sædvanligt i fiskemel.

En foretrukken udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at man som uorganisk syre ved fremgangsmådetrinnet a) anvender svovlsyre og som base ved fremgangsmådetrinnet c) anvender calciumhydroxid. Anvendelse af svovlsyre er i sig selv fordelagtig, da det er den billigste syre, og da den i koncentreret tilstand kan opbevares i beholdere af blødt stål. Tilsvarende er anvendelse af calciumhydroxid som base til delvis neutralisation af syren fordelagtig, da calciumhydroxid de fleste steder er den billigste base, der står til rådighed. Herudover har den kombinerede anvendelse af svovlsyre i trinnet a) og calciumhydroxid i trinnet c) den særlige fordel, at det ved neutralisationen dannede produkt, nemlig calciumsulfat, er tungtopløseligt i vand, hvorfor det let kan separeres fra den vandige proteinhydrolysatopløsning, der fremkommer ved fremgangsmåden, hvorved nævnte opløsning kan fås med ringe askeindhold, hvilket forøger dens handelsværdi.

Opvarmningen ved trinnet d) tjener blandt andet til at standse yderligere enzymaktivitet, da det er uønsket at hydrolysen af proteinerne forløber videre end hvad der er nødvendigt til disses opløseliggørelse.

Opfindelsen forklares nærmere i det følgende under henvisning til tegningen, der i form af et blokdiagram gengiver en typisk udførelsesform for fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

På tegningen betegner 1 en tilførsel af fiskeindvolde og -lever, f.eks. fremkommet ved rensning af torsk.

En tilførsel 2 for syre og en tilførsel 3 for anti-oxidant fører sammen med tilførslen 1 til et findelingsorgan 4.

Syren tilsættes i en sådan mængde, at ensilagen opnås med en pH-værdi mellem 1,5 og 2,2, hvilket, ved oparbejdning af indvolde

og lever fra torsk svarer til f.eks. ca. 3 vægt% H_2SO_4 . Antioxidanten der f.eks. kan være BHA eller BHT tilsættes fortrinsvis i en mængde på ca. 10 ppm, navnlig med henblik på undgåelse af oxidation af de umættede komponenter i oliefraktionen. Det er hensigtsmæssigt at tilføje syre og antioxidant til materiale, der skal oparbejdes før dette findeles, da der herved fås en effektiv opblanding af de to komponenter i materialet uden anvendelse af specielle omrøringsorganer. Hvor sådanne står til rådighed er det dog også muligt først at tilsætte syre og antioxidant efter findelingen.

Dosering af syre og antioxidant sker fortrinsvis automatisk.

Findelingsorganet 4 kan f.eks. være en kværn af den art, hvor knive roterer bag en forplade med huller på f.eks. 8-10 mm.

Fra findelingsorganet 4 ledes den hakkede masse af indvolde og lever til en på skibet værende opsamlingsbeholder. Ved fiskeri i nordlige farvande vil temperaturen i denne opsamlingsbeholder andrage omkring $10^{\circ}C$. Da pH-værdien som nævnt ligger mellem 1,2 og 2,2 sker der i denne beholder praktisk taget ingen nedbrydning af fedtstoffer, medens der er en moderat proteaseaktivitet med det resultat, at der efterhånden dannes en ret tyndtflydende væske. Da proteaseaktiviteten imidlertid som nævnt er moderat ved den anførte temperatur og det nævnte pH-interval, er opholdstiden i opsamlingsbeholderen 5 ikke kritisk, og der er ikke risiko for, at proteinnedbrydningen skal gå for vidt, selvom skibet er på havet i lang tid. Først efter ca. 1 måned kan der konstateres forringelse af olie kvaliteten, hvilket skyldes harskning.

Når skibet kommer i havn pumpes den således dannede ensilage fra opsamlingsbeholderen 5 til en på land værende beholder 6. Når en for den videre oparbejdning passende mængde ensilage er opsamlet i beholderen 6 føres ensilagen til et hydrolyseringstrin 7. Dette kan i praksis bekvemt udføres ved at lede ensilagen gennem en varmeveksler og derpå til en beholder, som befinder sig i et passende opvarmet rum, men selvsagt kan opvarmningen også ske på anden i sig selv kendt måde. Afgørende er blot, at opvarmningen sker så skånsomt, at der ikke er væsentlige dele af ensilagen, som ved dette trin når en temperatur højere end ca. $50^{\circ}C$, da proteaserne herved ødelægges, og der kan ske en sur hydrolyse af olien. Fortrinsvis opvarmes ensilagen til ca. $40^{\circ}C$ og holdes ved denne temperatur i 2-3 døgn. I løbet af dette tidsrum sker der af lever og indvolde en tilstrækkelig enzymatisk nedbrydning til at næsten

alt proteinmaterialet overgår i vandig opløsning og den i vævet bundne olie frigøres.

Det bemærkes i denne forbindelse, at man ved udvinding af levertran fra isolerede fiskelever tidligere har foreslået anvendt en enzymatisk nedbrydning under tilsætning af proteolytiske enzymer. En sådan tilsætning af enzymer overflødiggøres imidlertid ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, idet de indvolde, som tilføres samtidig med leveren, indeholder en stor mængde proteolytiske enzymer, som er fuldt tilstrækkelige til at give den ønskede opløsning af leveren uden tilsætning af forholdsvis kostbare proteolytiske enzymer.

Efter at denne opløsning eller hydrolysering efter nogle døgns forløb er ført tilstrækkeligt vidt foretages der en neutralisering, på tegningen betegnet 8. Ved dette neutraliseringstrin sker en basetilførsel 9. Det er som nævnt særligt fordelagtigt at foretage neutralisationen med calciumhydroxid. Neutralisationstrinnet 8 udføres hensigtsmæssigt i en blandecelle og basen doseres i en sådan mængde, at blandingens pH-værdi hæves til 4-4,5.

Efter denne neutralisering opvarmes blandingen til en temperatur på fortrinsvis ca. 95°C i et opvarmningstrin 10, som fortrinsvis udføres i en varmeveksler.

Som følge af at blandingen forud er neutraliseret til pH 4-4,5 kan denne opvarmning ske uden at væsentlige mængder af de i olien værende estere hydrolyseres. Fra opvarmningstrinnet 10 ledes blandingen direkte til et separeringstrin 11, der fortrinsvis udgøres af en centrifuge.

Fra dette separeringstrin 11 udtages tre fraktioner, nemlig en oliefraktion 12, som indeholder praktisk taget al den i udgangsmaterialet værende olie, af hvilken kun en meget ringe del er nedbrudt til frie fedtsyrer, således at oliefraktionens indhold af fri fedtsyre i typiske tilfælde er mindre end 3 vægt%.

Som følge af de for vitaminerne A og D skånsomme betingelser, der anvendes ved den totale proces, vil den opnåede olie kunne sælges som medicinsk levertran og den vil endvidere, som følge af det lille indhold af frie fedtsyrer kunne anvendes i hærtningsindustrien og til alle andre sædvanlige anvendelser for marineolier af høj kvalitet.

Fra separeringstrinnet udtages endvidere en vandig opløsning af proteinhydrolysat. Denne opløsning kan anvendes på forskellig

måde. Dens indhold af olie er så ringe (i typiske tilfælde ca. 1/2% beregnet på tørstof), at den, i modsætning til limvand fra fiske-melsproduktion, kan anvendes til opfodring af malkekøer og svin uden risiko for, at der fremkommer uønsket smag i mælk og kød. Ved den praktiske anvendelse af proteinhydrolysatoopløsningen kan man enten opblende denne med andre fodermaterialer eller halm, eller man kan tørre den, f.eks. ved forstøvningstørring. Hvis udgangsmaterialet har været indvolde og lever fra torsk indeholder proteinhydrolysatoopløsningen som udtages gennem 13 i typiske tilfælde ca. 14-17 vægt% tørstof.

Endelig sker der fra separeringstrinnet 11 en slamudtagelse 14, der i typiske tilfælde vil udgøre ca. 6% af den mængde blanding, der ledes til separeringstrinnet 11. Slammet indeholder partikler fra råmaterialerne som ikke er gået i opløsning og ved den foretrukne idførelsesform calciumsulfat. Slammet har et tørstofindhold på ca. 30% og et fedtindhold på kun ca. 4%. Dette sidste viser, at oliefraktionens ringe indhold af frie fedtsyrer skyldes, at hele fremgangsmåden kan gennemføres uden væsentlig esterspaltning, og at der ikke dannes fedtsyrer i større mængde som blot neutraliseres. Såfremt dette sidste var tilfældet, ville de neutraliserede fedtsyrer nemlig overgå i slamfasen, hvis fedtindhold derfor ville være væsentlig større end ca. 4%. I øvrigt er det mindre sandsynligt, at en sådan fedtsyreneutralisation skulle finde sted ved de pH-værdier som anvendes ved de sidste trin af fremgangsmåden.

Også denne slamfraktion kan anvendes til foderbrug, hvorfor det i visse tilfælde kan være hensigtsmæssigt at sammenblende den med den gennem 13 udtagne vandige proteinhydrolysatoopløsning.

Fremgangsmåden illustreres nærmere ved hjælp af nedenstående eksempel.

Eksempel

Ved et forsøg i mindre målestok fremkommer ved rensning af ca. 700 kg torsk ombord på fangstskibet ca. 100 kg indvolde og lever som uden adskillelse tilføres en kværn samtidig med, at der automatisk doseres 3 kg koncentreret svovlsyre og 1 g antioxidant (butylhydroxyanisol). Fra kværnen falder den hakkede masse med en pH-værdi på ca. 1,5 direkte ned i en ensilagetank.

Når skibet går i havn efter 2 ugers forløb oppumpes den nu

flydende ensilage i en opsamlingsbeholder på land.

Ensilagen pumpes gennem en varmeveksler til opnåelse af en temperatur på ca. 40°C og ledes herefter til en tank, som befinder sig i et rum, der er opvarmet til 40°C . På dette tidspunkt er ensilagens pH-værdi ca. 1,7.

Efter opbevaring i 2 døgn ved 40°C ledes blandingen gennem en neutralisationscelle, hvor der tilsættes ialt 1,1 kg calciumhydroxid i form af hydratkalk, hvorved der opnås en pH-værdi på ca. 4,3.

Derefter ledes den neutraliserede ensilage til en varmeveksler, som den forlader med en temperatur på 95°C .

Den 95° varme blanding ledes til en dekantercentrifuge. Fra denne udtages ialt 23 kg olie, som efter afkøling er klar til emballering. Endvidere udtages 75 kg vandig proteinhydrolysatopløsning, som ialt indeholder 11,6 kg proteinhydrolysat og 60 g olie, svarende til 0,5% af proteinhydrolysatets vægt.

Endelig udtages fra centrifugen en slammængde på 6 kg med et olieindhold på 4%. Dette slam blandes med det vandige proteinhydrolysat til opnåelse af ialt 81 kg af en blanding, der er værdifuld som kraftfoder.

Nærværende patent omfatter ikke fremgangsmådens anvendelse ved tilvirkning af næringsmidler.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til udvinding af olie og proteinmaterialer fra fisk eller fiskeindvolde og -lever, ved hvilken man under sure betingelser foretager en enzymatisk selvfordøjelse af proteinmaterialet og ved centrifugering adskiller i (i) en oliefraktion, (ii) en fraktion bestående af vandig proteinhydrolysatopløsning og (iii) slam bestående af ikke-opløseliggjorte dele samt eventuelt dannede tungtopløselige salte, k e n d e t e g n e t ved, at man

- a) til fiskene eller fiskeindvoldene med tilhørende lever sætter uorganisk syre og foretager en findeling, hvorhos syren doseres således, at den dannede ensilage opnår en pH-værdi mellem 1,2 og 2,2, fortrinsvis mellem 1,5 og 2,0,
- b) opvarmer ensilagen til en temperatur mellem 25 og 50°C , fortrinsvis til ca. 40°C i mellem 1 og 4 døgn, fortrinsvis 2-3 døgn,
- c) tilsætter base til den således hydrolyserede ensilage til opnåelse af en pH-værdi mellem 3,5 og 5, fortrinsvis mellem 4 og 4,5, og
- d) før centrifugeringen opvarmer den således neutraliserede

ensilage til en temperatur mellem 85 og 100°C, fortrinsvis ca. 95°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som uorganisk syre ved fremgangsmådetrinnet a) anvender svovlsyre og som base ved fremgangsmådetrinnet c) anvender calciumhydroxid.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at man som udgangsmateriale anvender lever og indvolde fremkommet ved rensning af torsk eller torskelignende fisk.

Fremdragne publikationer:

Norsk patent nr. 81705

Svensk patent nr. 123293

Tysk fremlæggelsesskrift nr. 2417268

USA patent nr. 3836686.

